

PCT/JP2004/013653

01.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

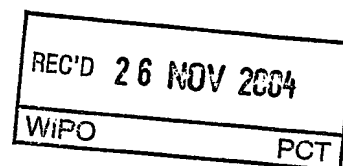
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-325686
[ST. 10/C]: [JP2003-325686]

出 願 人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

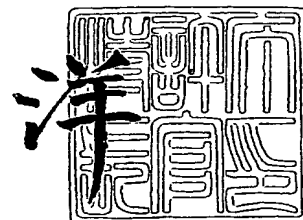


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号、出証特2004-3086835

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031091
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 71/12
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内
 【氏名】 三好 貴章
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内
 【氏名】 黄 書傑
【特許出願人】
 【識別番号】 000000033
 【氏名又は名称】 旭化成株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100094709
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加々美 紀雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100116713
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 酒井 正己
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117145
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小松 純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013491
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102570

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリアミド、ポリフェニレンエーテル並びに芳香族ビニル化合物ブロック (A) と共役ジエン化合物ブロック (B) よりなる ABA 型及び／または ABA B 型ブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテル及び／または該ブロック共重合体の水素添加物からなる分散相の体積平均分散径 (D_v) と数平均分散径 (D_n) の比 (D_v/D_n) が 1.5 ～ 8.0 の範囲内 (組成物を蟻酸に溶解し、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した平均粒子径) にあることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

D_v/D_n が 2.0 ～ 5.0 の範囲内にある請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

使用するポリフェニレンエーテルが、重量平均分子量の異なる少なくとも 2 種以上のポリフェニレンエーテルの混合物である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

使用するポリフェニレンエーテルの少なくとも 1 種以上が、あらかじめ官能化された官能化ポリフェニレンエーテルである請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

官能化ポリフェニレンエーテルの官能化化合物付加率が、0.35 ～ 0.6 である請求項 3 または 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量が 45,000 ～ 58,000 である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

官能化化合物が無水マレイン酸である請求項 4 または 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

ポリフェニレンエーテルが 2,6-ジメチルフェノールと 2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体であり、その各単量体ユニットの比率が、ポリフェニレンエーテル全量に対して、約 80 ～ 約 90 重量% の 2,6-ジメチルフェノール由来のユニットと、約 10 ～ 約 20 重量% の 2,3,6-トリメチルフェノール由来のユニットで構成される共重合体である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

ポリアミドがポリアミド 6,6 である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

ポリアミドが平均分子量及び／または末端官能基濃度の異なる少なくとも 2 種のポリアミド 6,6 である請求項 9 に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

ポリアミドが、銅としての濃度 10 重量 ppm 以上 150 重量 ppm 以下の高濃度で銅を含むポリアミド 6,6 と、銅濃度が 0 重量 ppm 以上 10 重量 ppm 未満のポリアミド 6,6 の少なくとも 2 種の混合物である請求項 9 に記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

ABA 型及び／または ABA B 型ブロック共重合体の水素添加物の数平均分子量が、200,000 以上 300,000 未満である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 13】

ABA 型及び／または ABA B 型ブロック共重合体の水素添加物の、一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量が 20,000 以上である請求項 1 または 12 に記載の樹脂組成物。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の樹脂組成物よりなる成形体であって、成形体中に半径 200 ～ 400 μm の範囲内の曲面を有する成形体。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の樹脂組成物を成形してなる自動車用部品。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の樹脂組成物を成形してなるエアコン用ブロアーファン。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の樹脂組成物を成形してなる自動車用フェンダー。

【書類名】明細書

【発明の名称】面衝撃安定性に優れた樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及びその成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料はその優れた機械的特性・耐熱性・耐油性等から、特に自動車用途においては、ボディパネル、フューエルフラッパー、ドアミラーシェル、ホイールキャップ、エアコン用ブロワーファン等、種々の用途に使用されている。

【0003】

これらの用途において、面衝撃強度（特に低温状態における面衝撃強度）が高い材料が要求されている。ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料の面衝撃強度を高める技術として、例えば特許文献1には、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、特定粘度の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体及び相溶化剤からなり、特定温度で熔融混練して芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の2次～3次のネットワーク構造を形成させた組成物が、耐有機溶剤性、引張り伸度、低温時の面衝撃強度に優れた樹脂組成物を与えると開示されている。また、特許文献2には、ポリアミドとポリフェニレンエーテル、衝撃改良材を含み、ポリアミドの連続相中に、衝撃改良材を内包するポリフェニレンエーテルが分散している分散形態を有し、ポリフェニレンエーテルの分散粒子の半数以上が1.0 μm 以下の分散径で分散し、更に、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの各末端基の濃度及び濃度比が、特定の範囲内である樹脂組成物が、アニール後の面衝撃強度に優れた樹脂組成物を与えるとの開示がある。

【0004】

上述した技術では、確かに平板状の成形体においては面衝撃強度の向上は見られるものの、実用的な面衝撃強度の改善には充分ではない場合があることが最近になり判明してきた。

実用に供されている成形体が上述の技術の実施例中で測定されているような、単なる平板状であることはまれであり、実用成形体の大半が立体的な形状を有している。

例えば上述したようなボディパネル、フューエルフラッパー、ドアミラーシェル、ホイールキャップ、エアコン用ブロワーファンの成形体はすべて曲面を有しており、市場から本当に要求されている改善項目は曲面部への衝撃に対する低温時の面衝撃強度である。

【0005】

通常、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料においては、平板状成形片に対する低温時の面衝撃強度測定においてさえも、比較的高い標準偏差を持っている。（比較的バラツキが大きい材料である）

成形体の曲面部への低温時の面衝撃強度は、平板状成形片に対する面衝撃強度に比べて、さらに測定結果にバラツキを生じやすく、平板状成形片において十分な面衝撃強度を有している組成物でも、値がさらに大きくバラツキ、結果として平均値が低くなるという現象が起こる。

【0006】

つまり、成形体の曲面部への面衝撃強度を高めるためには、平板状成形片への低温面衝撃強度において、より安定したバラツキのない面衝撃強度を有する樹脂組成物が必要となる事は明らかである。

一方で、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料は、押出機内でポリマーアロイ化反応を行うプロセス、いわゆるリアクティブプロセッシングを経て、生産されるポリマーアロイであり、押出機の条件に対し、非常に敏感（条件の違いにより物性が大きく変化）な材料である。

【0007】

具体的には、押出時の吐出量を変化させるだけでも機械的特性に変化が生じ、例えばラボスケールの押出機から量産スケールの押出機にスケールアップする際等に、長時間の検討を要しているのが現状である。

これら知見は最近になり判明してきたことであり、従来の技術では十分に解決できないのが現状であった。

【0008】

【特許文献1】 特開昭63-92668号公報

【特許文献2】 特開2002-338805号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、低温における面衝撃強度に優れるだけでなく、その値のばらつきが非常に小さく、曲面を有する成形体にした際の面衝撃強度に優れ、さらには、加工条件の変化による物性変化が大幅に抑制されたポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及びその成形体、特に成形体中に半径200～400mmの範囲内の曲面を有する成形体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及びブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物において、分散相の分散状態を特定の範囲に制御した樹脂組成物が、その目的に適合しうることを見いだし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

[1] ポリアミド、ポリフェニレンエーテル並びに芳香族ビニル化合物ブロック(A)と共役ジエン化合物ブロック(B)よりなるABA型及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテル及び／または該ブロック共重合体の水素添加物からなる分散相の体積平均分散径(D_v)と数平均分散径(D_n)の比(D_v/D_n)が1.5～8.0の範囲内(組成物を蟻酸に溶解し、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した平均粒子径)にあることを特徴とする樹脂組成物、

[2] D_v/D_n が2.0～5.0の範囲内にある[1]に記載の樹脂組成物、

[3] 使用するポリフェニレンエーテルが、重量平均分子量の異なる少なくとも2種以上のポリフェニレンエーテルの混合物である[1]に記載の樹脂組成物、

[4] 使用するポリフェニレンエーテルの少なくとも1種以上が、あらかじめ官能化された官能化ポリフェニレンエーテルである[3]に記載の樹脂組成物、

[5] 官能化ポリフェニレンエーテルの官能化化合物付加率が、0.35～0.6である[3]または[4]に記載の樹脂組成物、

[6] 組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量が45,000～58,000である[1]に記載の樹脂組成物、

[7] 官能化化合物が無水マレイン酸である[4]または[5]に記載の樹脂組成物、

[8] ポリフェニレンエーテルが2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体であり、その各単量体ユニットの比率が、ポリフェニレンエーテル全量に対して、約80～約90重量%の2,6-ジメチルフェノール由来のユニットと、約10～約20重量%の2,3,6-トリメチルフェノール由来のユニットで構成される共重合体である[1]に記載の樹脂組成物、

[9] ポリアミドがポリアミド6,6である[1]に記載の樹脂組成物、

[10] ポリアミドが分子量及び／または末端官能基濃度の異なる少なくとも2種のポリアミド6,6である[9]に記載の樹脂組成物、

[11] ポリアミドが、銅としての濃度10ppm以上150ppm以下の高濃度で銅を含むポリアミド6,6と、銅濃度が0ppm以上10ppm未満のポリアミド6,6の

少なくとも2種の混合物である[9]に記載の樹脂組成物、

[12] ABA型及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物の数平均分子量が、200,000以上300,000未満である[1]に記載の樹脂組成物、

[13] ABA型及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物の、一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量が20,000以上である[1]または[12]に記載の樹脂組成物、

[14] [1]に記載の樹脂組成物よりなる成形体であって、成形体中に半径200～400mmの範囲内の曲面を有する成形体、

[15] [1]に記載の樹脂組成物を成形してなる自動車用部品、

[16] [1]に記載の樹脂組成物を成形してなるエアコン用ブローファン、

[17] [1]に記載の樹脂組成物を成形してなる自動車用フェンダー、

である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の樹脂組成物は、低温における面衝撃強度に優れ、その値のばらつきが非常に小さく、曲面を有する成形体にした際の面衝撃強度に優れ、さらには、加工条件の変化による物性変化を大幅に抑制するという効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明で使用するこのできるポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖中にアミド結合 —NH—C(=O)— を有するものであれば、いずれも使用することができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合。ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

【0014】

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンが挙げられる。

【0015】

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,1,3-トリデカン二酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

【0016】

ラクタム類としては、具体的にはε-カプロラクタム、ε-エンタラクタム、ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。

また、アミノカルボン酸としては、具体的にはε-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

【0017】

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

【0018】

特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミド6/MXD (m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリアミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物であり、最も好ましくはポリアミド6, 6である。

【0019】

本発明で使用するポリアミド樹脂の好ましい数平均分子量は5,000~100,000であり、より好ましくは10,000~30,000である。

本発明におけるポリアミド樹脂はこれらに限定されるものではなく、分子量の異なる複数のポリアミド樹脂の混合物であっても良い。例えば数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、30,000以上の高分子量ポリアミドの混合物、数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、15,000程度の一般的なポリアミドの混合物等である。

【0020】

ポリアミドの末端基は、ポリフェニレンエーテルとの反応に関与する。ポリアミド樹脂は末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度が高くなると、耐衝撃性が低下し、流動性が向上し、逆にアミノ基濃度が高くなると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。

本発明における、これらの好ましい比はアミノ基/カルボキシル基濃度比で、9/1~1/9であり、より好ましくは8/2~1/9、更に好ましくは6/4~1/9である。

【0021】

また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも10ミリ当量/kgであることが好ましい。更に好ましくは30ミリ当量/kg以上である。

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、公知の方法を用いることができる。具体的にはポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン類やジカルボン酸類、モノカルボン酸類などを添加する方法が挙げられる。

【0022】

本発明において2種以上のポリアミドを併用することは有効である。具体的には平均分子量及び/または末端官能基濃度の異なる少なくとも2種のポリアミドの混合物を用いることにより、低温時の面衝撃強度をさらに高めることができる。

さらに、本発明においては、米国特許第4857575号に記載されてあるような公知のハロゲン化金属塩等の熱安定剤を添加しても構わない。ハロゲン化金属塩の中ではハロゲン化銅が好ましく、なかでも特にヨウ化銅が最も好ましい。

【0023】

さらに、本発明においてはハロゲン化銅があらかじめポリアミドに含まれていることがより望ましい。好ましいポリアミドへのハロゲン化銅の添加方法は、例えばポリアミド原料とハロゲン化銅とを配合し、次いでポリアミドの重合を行う方法、ポリアミドの重合工程のいずれかの段階でハロゲン化銅を配合する方法、ハロゲン化銅を溶融混練法によりポリアミドに配合する方法、ハロゲン化銅をポリアミドペレット表面に付着させる方法等が挙げられる。中でも好ましい方法はポリアミドの重合時に添加する方法、押出機等を用いてポリアミドを溶融させ銅成分を分散させる方法であり、最も好ましくはポリアミドの重合時に添加する方法である。

【0024】

ポリアミドとして、ハロゲン化銅を存在させたポリアミドを使用する場合、銅濃度として10重量ppm以上150重量ppm以下の濃度で含むポリアミドと、銅濃度として0重量ppm以上10重量ppm未満の濃度のポリアミドの少なくとも2種の混合物を用いることが望ましい。さらに好ましくは銅濃度50重量ppm以上120重量ppm未満のポリアミドと実質的に銅を含まないポリアミドの混合物である。

【0025】

本発明において最終組成物中の銅濃度を、ある特定量の範囲に制御する事が望ましい。

本発明の最終組成物中における銅成分の濃度の好ましい範囲は、1～20重量ppmである。より好ましくは5～15重量ppmである。

組成物中の銅濃度の分析方法は、例えば高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により、銅の特性波長にて定量することにより容易に求めることが可能である。具体的には、評価サンプル0.5gを白金皿に秤量し、500℃電気炉で炭化する。冷却後、塩酸5mlおよび純水5mlを加えヒーター上で煮沸溶解する。再び冷却し、純水を加え500mlとした後、Thermo Jarrell Ash製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により、銅の特性波長にて定量することができる。

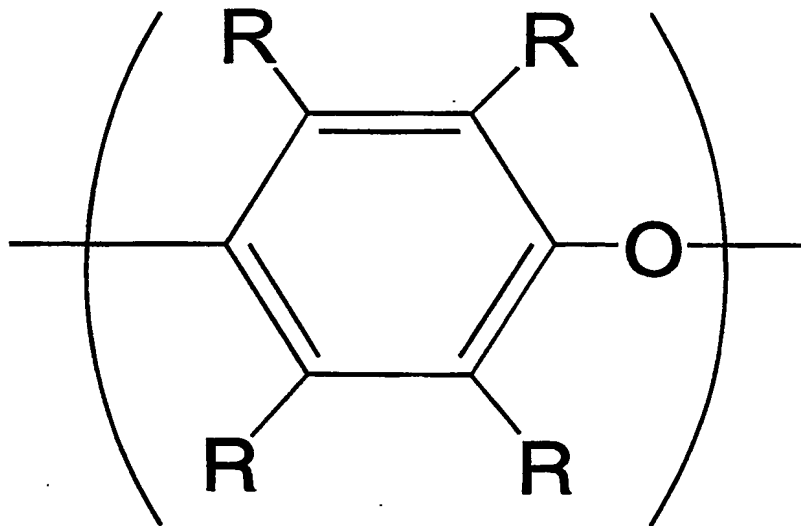
【0026】

更に、ポリアミドに添加しても良いとされている公知の添加剤等もポリアミド100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

本発明で利用できるポリフェニレンエーテルとは、以下に示す式の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。

【0027】

【化1】



〔Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている。）を表す。〕

【0028】

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニ

レンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

【0029】

ポリフェニレンエーテルとして2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットの比率は、ポリフェニレンエーテル全量に対して、約80~約90重量%の2,6-ジメチルフェノール由来のユニットと、約10~約20重量%の2,3,6-トリメチルフェノール由来のユニットからなる共重合体が特に好ましい。

【0030】

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書記載されているように第一塩化銅とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-ジメチルフェノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号明細書、同第3257357号明細書及び同第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報及び特開昭50-51197号公報及び同63-152628号公報等に記載された方法で容易に製造できる。

【0031】

本発明で使用するこのできるポリフェニレンエーテルの重量平均分子量は4,000~100,000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは12,000~65,000の範囲、より好ましくは30,000~60,000の範囲である。

本発明において、重量平均分子量の異なる2種以上のポリフェニレンエーテルをブレンドしたものを使用することで、加工条件の変化による物性変化が大幅に抑制することが可能となるためより望ましい。具体例としては、重量平均分子量45,000未満の重量平均分子量のポリフェニレンエーテルと重量平均分子量50,000以上の重量平均分子量のポリフェニレンエーテルの混合物、重量平均分子量35,000以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと重量平均分子量50,000以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

【0032】

本発明に使用されるポリフェニレンエーテルは、重合溶媒に起因する有機溶剤が、ポリフェニレンエーテル中に5重量%未満の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1~5アルコール類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

【0033】

また、本発明で利用できるポリフェニレンエーテルには、あらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルを含んでも構わない。還元粘度の異なる2種以上のポリフェニレンエーテルを使用する場合は、その1種以上があらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルであることが望ましい。

【0034】

ここでいうあらかじめ官能化されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合を有し、かつ少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の官能化合物で官能化されたポリフェニレンエーテル(以下、官能化ポリフェニレンエーテル

と略す。)を指す。

該官能化ポリフェニレンエーテルの製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下、非存在下で100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく官能化化合物と反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上360℃以下の範囲の温度で官能化化合物と溶融混練し反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと官能化化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)及び(2)の方法が好ましい。

【0035】

次に分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または三重結合、及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の官能化化合物について具体的に説明する。

分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する官能化化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

【0036】

また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の、1個または2個のカルボキシル基がエステルになっているものも、加工温度でエステルが分解しカルボキシル基に変化するものも使用可能である。

分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する官能化化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。

これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

【0037】

分子内に炭素-炭素二重結合と水酸基を同時に有する官能化化合物としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_nH_{2n-3}OH$ (nは正の整数)の不飽和アルコール、一般式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ (nは正の整数)等の不飽和アルコール等が挙げられる。

これら、官能化化合物の中でも無水マレイン酸が最も好ましい。

上述した官能化化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

官能化ポリフェニレンエーテルを製造する際の官能化化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~5重量部である。

【0038】

ラジカル開始剤を用いて官能化ポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.001~1重量部である。

該官能化ポリフェニレンエーテル中には、未反応の官能化化合物及び/または、官能化化合物の重合体が残存していても構わない。官能化ポリフェニレンエーテル中に残存する未反応の官能化化合物及び/または官能化化合物の重合体の量は、1重量%未満が好ましく、0.5重量%未満が特に好ましい。

【0039】

また、官能化ポリフェニレンエーテル中に残存する官能化化合物及び/または官能化化合物の重合体の量を減少させるために、該官能化ポリフェニレンエーテルを製造する際に、必要に応じてアミド結合及び/またはアミノ基を有する化合物を添加しても構わない。

ここでいうアミド結合を有する化合物とは、分子構造中にアミド結合 $\{-NH-C(=O)-\}$ 構造を有する化合物であり、アミノ基を有する化合物とは末端に $\{-NH_2\}$ 構

造を有する化合物である。これら化合物の具体例としては、オクチルアミン、ノニルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、上記アミン類とカルボン酸、ジカルボン酸等との反応物、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、及びポリアミド樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

これらアミド結合またはアミノ基を有する化合物を添加する際の好ましい添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対し0.001~5重量部である。好ましくは0.01~1重量部、より好ましくは0.01~0.1重量部である。

本発明で使用する官能化ポリフェニレンエーテルの官能化化合物付加率は、約0.15~約0.7重量%であることが望ましい。より好ましくは約0.35~約0.6重量%であり、最も好ましくは約0.4~約0.55重量%である。ポリフェニレンエーテルの官能化化合物付加率は、例えば官能化化合物が酸である場合、ポリフェニレンエーテル成分をトルエンに溶解し、ナトリウムメチラートをメタノールに溶解した溶液で滴定することで容易に求めることができる。

ポリフェニレンエーテルは熔融させることで分子量が大きく変化することが当業者には一般的に知られている。例えば重量平均分子量が50,000程度のポリフェニレンエーテル原料を熔融させることにより、70,000程度の分子量にまで上昇する。数平均分子量に関しても、22,000の分子量のものが熔融により27,000程度に上昇する。

【0041】

これまで、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系材料における従来の技術においては、原料としてのポリフェニレンエーテルの平均分子量で組成物の物性をコントロールしている。しかし、ポリフェニレンエーテルの平均分子量は、加工条件（加熱条件・混練条件）等により変化するため、最終組成物におけるポリフェニレンエーテルの平均分子量は加工条件により違ってくこととなる。

本発明においては、組成物中のポリフェニレンエーテルの平均分子量には好ましい範囲が存在する。組成物中のポリフェニレンエーテルの平均分子量をその好ましい範囲内にすることで、本発明の効果である低温面衝撃強度に優れ、その値のばらつきが非常に小さく、曲面を有する成形体にした際の面衝撃強度に優れ、さらには、加工条件の変化による物性変化が大幅に抑制されたという性能を更に高めることができる。

【0042】

具体的には、組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量 (M_w) を35,000~65,000の範囲にすることが望ましい。より好ましくは40,000~60,000の範囲内、もっとも好ましくは45,000~58,000の範囲内にすることが望ましい。この場合の好ましい数平均分子量 (M_n) は、15,000~24,000である。本発明でいうポリフェニレンエーテルの重量平均分子量及び数平均分子量は標準ポリスチレンで換算した分子量を指す。

【0043】

本発明でいう組成物中のポリフェニレンエーテルの平均分子量は以下の方法で容易に測定可能である。ポリアミド-ポリフェニレンエーテルよりなる樹脂組成物のペレットもしくは成形片をマイクロトームを用いて20 μ m厚みにスライスし、得られた薄片0.2gを100gのクロロホルム中に入れ、50℃の温度で少なくとも1時間振とうさせ、クロロホルム中にポリフェニレンエーテルを抽出させる。次に得られた抽出液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置 [GPC SYSTEM 21: 昭和電工 (株) 製] を用いて、紫外分光検出器 [UV-41: 昭和電工 (株) 製] で測定し、標準ポリスチレン換算式を用いて数平均分子量及び重量平均分子量に換算する。[溶媒: クロロホルム、温度: 40℃、カラム: サンプル側 (K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス側 (K-805L×2本)、流量10ml/分、測定波長: 283nm、圧力1.1

844~1.6779MPa]。

【0044】

また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリフェニレンエーテルの100重量部に対し、100重量部未満の量であれば配合しても構わない。

本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン（シンジオタクチックポリスチレンも含む）、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）等が挙げられる。

更に、ポリフェニレンエーテルに添加しても良いとされている公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

【0045】

次に本発明で使用可能な芳香族ビニル化合物ブロック（A）と共役ジエン化合物ブロック（B）よりなるABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物について詳しく説明する。本発明でいう芳香族ビニル化合物ブロック（A）とは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを指し、共役ジエン化合物ブロック（B）とは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを指す。この場合の主体とするとは少なくとも50重量%を含むことを指すが、より好ましくは80重量%以上含むことが望ましい。

【0046】

芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。

ブロック共重合体の共役ジエン化合物ブロック部分のミクロ構造は1,2-ビニル含量もしくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量の合計量が5~80%が好ましく、さらには10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

【0047】

また、ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との重量比は、10/90~90/10であることが望ましい。より好ましくは、15/85~80/20である。更に好ましくは15/85~65/35であり、最も好ましくは20/80~45/55である。

更に、これらは芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との重量比が異なるものを2種以上ブレンドしても構わない。

【0048】

また、ABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物とは、上述のABA及び／またはABAB型ブロック共重合体を水素添加処理することにより、ジエン化合物を主体とする重合体ブロックセグメントの脂肪族二重結合を0を越えて100%の範囲で制御したものをいう。該ブロック共重合体の水素添加物の好ましい水素添加率は50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0049】

また、本発明における芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体及びその水素添加物の分子量としては、昭和電工製GPC装置〔SYSTEM21〕で、クロロホルムを溶媒とし、40℃、ポリスチレンスタンダードで測定した数平均分子量（ M_n ）が、10,000~500,000のものが好ましく、200,000~300,000のものがより好ましく、200,000~250,000のものが最も好ましい。

また、本発明においては、ABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物の一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量が20,000以上であることがより好ましい。

【0050】

ここでいう、ABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物の一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量は、上述したブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$M_n(a) = \{M_n \times a / (a + b)\} / N$$

[上式中において、 $M_n(a)$ は一つの芳香族ビニル化合物ブロックの数平均分子量、 M_n はブロック共重合体の数平均分子量、 a はブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物ブロックの重量%、 b はブロック共重合体中のすべての共役ジエン化合物ブロックの重量%、そして N はブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物ブロックの数を表す。]

【0051】

また、これらブロック共重合体の水素添加物は、結合形式の異なるもの、分子量の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1, 2-ビニル含量もしくは1, 2-ビニル含量と3, 4-ビニル含量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等を2種以上を混合して用いても構わない。それらの混合形式の中でも分子量の異なるものを2種以上混合することが望ましい。

【0052】

本発明の樹脂組成物における樹脂成分の組成比としては、ポリアミド約30～約70重量%、ポリフェニレンエーテル（ポリスチレンを付加的に含んでも構わない）約10～約50重量%、およびABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物約5～約30重量%の範囲であることが好ましく、ポリアミド約45～約55重量%、ポリフェニレンエーテル（ポリスチレンを付加的に含んでも構わない）約20～約45重量%、およびABA及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物約5～約15重量%の範囲にすることがより好ましい。この配合比をとることにより、面衝撃強度を高めることが可能となる。

【0053】

本発明においては、相溶化剤を用いても構わない。本発明で使用可能な相溶化剤として、例えば国際公開特許WO01/81473号明細書中に記載されてある相溶化剤が好ましく使用できる。これら相溶化剤の中でも無水マレイン酸、マレイン酸、クエン酸、フマル酸等が好ましく使用することができ、中でも特に無水マレイン酸、マレイン酸、クエン酸が好ましい。最も好ましい相溶化剤は無水マレイン酸である。

【0054】

本発明の樹脂組成物において、最も重要なことはポリフェニレンエーテル及び／または該ブロック共重合体からなる分散相の体積平均分散径 (D_v) と数平均分散径 (D_n) の比 (D_v/D_n) が1.5～8.0の範囲内にあることである。より好ましくは、 D_v/D_n が2.0～5.0の範囲内にあることである。更に好ましくは、2.5～4.5の範囲内であり、最も好ましくは3.0～4.5の範囲内にあることである。

【0055】

ここでいう体積平均分散径及び数平均分散径とは、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を蟻酸に溶解し、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定し計算した体積平均分子量及び数平均粒子径のことを指す。

具体的には、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を濃度90%の蟻酸中に0.01～0.1g/lの濃度になるように超音波洗浄機を用いて少なくとも1時間以上かけてポリアミド成分を完全に溶解し、得られた希薄溶液をレーザー回折式粒度分布測定装置 [SALAD-7000 (島津製作所社製)] を用いて測定吸光度範囲0.01～0.2、平均測定回数128回とし測定した分散粒子の平均粒子径を指す。

【0056】

このとき、測定対象である分散相の屈折率を最適な値に設定すること必要がある。本測定における分散相の屈折率としては、文献 (Polymer Handbook 3rd Edition) にも記載があるポリフェニレンエーテルの屈折率 (1.575) に近い値で、かつ公知文献 [粉体工学誌 Vol. 30 No. 9 652-659 (199

3) 及び粉体工学誌 Vol. 32 No. 11 796-803 (1995)] に記載されている J F C C 法と呼ばれる方法で得られる値を用いる。

【0057】

Dv/Dn の値をこの範囲内にするためには、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、及び芳香族ビニル化合物ブロック (A) と共役ジエン化合物ブロック (B) よりなる A B A 及び/または A B A B 型ブロック共重合体の水素添加物の組み合わせにおいて、各成分の性状を適宜制御することにより可能となる。

【0058】

好ましい例をいくつか挙げると、例えば、使用するポリフェニレンエーテル成分を、Mw が 40,000 ~ 45,000 程度の官能化ポリフェニレンエーテルと Mw が 40,000 ~ 45,000 程度の官能化されていないポリフェニレンエーテルの混合物とする方法、使用するポリフェニレンエーテル成分を重量平均分子量 40,000 ~ 45,000 程度の官能化ポリフェニレンエーテルと、重量平均分子量 55,000 ~ 60,000 の官能化ポリフェニレンエーテルの混合物とする方法等が挙げられる。またこのときの、これらポリフェニレンエーテル混合物と混合するポリアミドとしては、末端アミノ基濃度/末端カルボキシル基濃度比が 6/4 ~ 1/9 であるポリアミドが好ましく、更に、使用する芳香族ビニル化合物ブロック (A) と共役ジエン化合物ブロック (B) よりなる A B A 及び/または A B A B 型ブロック共重合体の水素添加物の数平均分子量は 200,000 以上であることがより好ましい。このとき、組成物中のポリフェニレンエーテルの Mw が 35,000 ~ 65,000 の範囲となるような割合及び加工条件とすることが最も望ましい。

【0059】

本発明では、上記した成分のほかに、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

本発明で利用できる付加的成分としては、ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材 (タルク、カオリン、ゾノトライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維など)、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤 (ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機リン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム、赤燐など)、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤 (オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、及び三酸化アンチモン等の難燃助剤、各種過酸化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

【0060】

これらの成分は、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドの合計量 100 重量部に対して、合計で 50 重量部を越えない範囲で添加しても構わない。

本発明の樹脂組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、プラベンダー、プラスチックグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と 1 カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。

【0061】

具体的な樹脂組成物の製造方法としては、上流側に 1 カ所及び下流側に少なくとも 1 カ所の供給口を備えた二軸押出機を用い、上流側供給口よりポリフェニレンエーテル及び/または官能化ポリフェニレンエーテル、A B A 及び/または A B A B 型ブロック共重合体の水素添加物、必要に応じて相溶化剤、ポリスチレン、ポリアミド等を供給し、熔融混練した後、下流側供給口よりポリアミド、必要に応じて A B A 及び/または A B A B 型ブロック共重合体の水素添加物を添加し、熔融混練する方法等が挙げられる。

【0062】

この際の押出機のスクリー径としては特に制限はないが、好ましいのは約 20 mm 以上約 200 mm 以下である。より好ましくは、約 40 mm 以上約 125 mm 以下であり、

最も好ましいのは約 50 mm 以上約 100 mm 未満である。

また、押出機の L/D は約 20 以上約 60 未満が好ましく、約 30 以上約 60 未満がより好ましく、約 40 以上約 60 未満が最も好ましい。

押出機における下流側供給口の好ましい位置は、第一の下流側供給口が押出機の上流側供給口の位置を起点とし、シリンダー長さを 100 とした際に、約 30 ～ 約 70 の範囲内の位置である。

【0063】

また、製法上の都合により、第二の下流側供給口を設置する必要があるれば、約 40 ～ 約 90 の範囲内の位置（第一の下流側供給口よりは下流側に位置する）に存在させることが望ましい。具体的には例えば L/D が 40 の押出機の場合、好ましい第一の下流側供給口の位置は、L/D が約 12 ～ 約 28 の位置であり、第二の下流側供給口の位置は L/D が約 16 ～ 約 36 の位置である。

【0064】

熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常約 240 ～ 約 360 °C の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。好ましくは約 260 °C ～ 約 320 °C の範囲内であり、特に下流側供給口までを約 280 °C ～ 約 320 °C とし、下流側供給口以降を約 260 ～ 約 290 °C の範囲内とする事が望ましい。

このようにして得られる本発明の組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により各種部品の成形体として成形できる。特に成形体中に半径 200 ～ 400 mm の範囲内の曲面を有する成形体に好ましく利用可能である。

次に、例によって本発明を詳細に説明する。

【実施例】

【0065】

<使用した原料>

(1) ポリフェニレンエーテル [ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)]

・重量平均分子量約 34,000 のポリフェニレンエーテル (以下 PPE-1)

・重量平均分子量約 44,600 のポリフェニレンエーテル (以下 PPE-2)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置 [GPC SYSTEM 21: 昭和電工 (株) 製] を用いて、紫外分光検出器 [UV-41: 昭和電工 (株) 製] で測定し、標準ポリスチレン換算式を用いて重量平均分子量に換算した。[溶媒: クロロホルム、温度: 40 °C、カラム: サンプル側 (K-G, K-800RL, K-800R)、リフアレンス側 (K-805L × 2 本)、流量 10 ml/分、測定波長: 283 nm、圧力 1.4805 MPa]。

【0066】

(2) ABA 型ブロック共重合体の水素添加物-1 (以下 SEBS)

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの ABA 型共重合体の水素添加物

ポリブタジエン部分の 1, 2 ビニル結合含量が 33%、スチレンブロック含有量が 33% の ABA 型ブロック共重合体を 98% 水素添加してなる、数平均分子量が 250,000 で、一つのスチレンブロックの数平均分子量が約 41,300 のブロック共重合体。

(3) ABA 型ブロック共重合体 (以下 SBS)

ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの ABA 型共重合体

ポリブタジエン部分の 1, 2 ビニル結合含量が 12%、スチレンブロック含有量が 40% の ABA 型ブロック共重合体であり、数平均分子量が 61,000 で、一つのスチレンブロックの数平均分子量が 12,000 のブロック共重合体。

【0067】

(4) 相溶化剤

・無水マレイン酸 (以下 MAH)

・クエン酸 (以下 CA)

(5-1) ポリアミド 6, 6-1 (以下 PA66-1)

数平均分子量=14,500、末端アミノ基濃度=約30ミリ当量/kg、末端カルボキシル基濃度=約80ミリ当量/kg。

(5-2) ポリアミド6, 6-2 (以下、PA66-2)

ポリアミド原料とヨウ化銅とを配合した後、重合を行って得られたポリアミド6, 6であり、数平均分子量=約17,000、末端アミノ基濃度=約50ミリ当量/kg、末端カルボキシル基濃度=約80ミリ当量/kg

このポリアミド中に含まれる銅濃度をICP発光分析より定量したところ約100ppmであった。

【0068】

〔製造例1〕

無水マレイン酸官能化ポリフェニレンエーテル(MPPE)製造-1

上流側に1箇所、L/D=23の位置に1箇所の供給口を有する、L/D=42の同方向回転二軸押出機(ZSK40:コペリオン社製)の下流側供給口を閉じ、上流側供給口より、PPE-1を100重量部に対してMAH2重量部をドライブレンドしたものを供給し、熔融混練しペレットを得た。このときのシリンダー温度設定は320℃であり、スクリー回転数は300rpm、吐出量は40kg/hであった。

【0069】

MAH付加量を測定するため、得られたペレット5gをトルエン100ml中に溶解し、400mlのアセトン中に滴下して再沈殿を行い、140℃に設定した真空乾燥機を用いて1時間真空乾燥を実施しパウダー状の官能化ポリフェニレンエーテルを得た。得られた粉体状の官能化ポリフェニレンエーテル1gを100mlのトルエンに溶解し、指示薬としてフェノールフタレインのエタノール溶液を入れ、0.01規定のナトリウムメチラートのメタノール溶液で逆滴定を実施して、その中和点よりMAH付加量を測定した。この時、微妙な色の変化を見分けるためAT-510自動滴定装置(京都電子社製)を用いて滴定作業を自動で実施した。得られた官能化ポリフェニレンエーテルのMAH付加率は0.55重量%であった。また、この官能化ポリフェニレンエーテルの重量平均分子量を測定したところ、41,500であった。この得られた官能化ポリフェニレンエーテルをMPPE-1と略記する。

【0070】

〔製造例2〕

官能化ポリフェニレンエーテルの製造-2

使用するPPEをPPE-2に変えた以外はすべて製造例1と同様に実施し、官能化ポリフェニレンエーテルを得た。得られたMPPEのMAH付加率は0.48重量%であり、重量平均分子量は57,800であった。この得られたMPPEをMPPE-2と略記する。

【0071】

〔例1~9〕実施例

上流側に1箇所、L/D=23の位置に1箇所、及びL/D=31の位置に1箇所の合計3箇所の供給口を有する、L/D=48の同方向回転二軸押出機(ZSK70MC:コペリオン社製,12の温度調節ブロックとオートスクリーンチェンジャーブロックを有する)を用い、上流側供給口より、各原料を表1記載の割合で混合したものを供給し、L/D=23の位置にある下流側供給口より、PA66-1及びPA66-2をそれぞれ表1記載の割合でタンブラーでドライブレンドしたものを供給し、熔融混練しペレットを得た。なお、L/D=31の位置にある下流側供給口は閉じて使用しなかった。このときのシリンダー温度は、上流側供給口に位置する温度調節ブロック1は水冷とし、温度調節ブロック2及び3は250℃、温度調節ブロック4~7は320℃、温度調節ブロック8~12は280℃、オートスクリーンチェンジャーブロックは300℃、ダイは315℃に設定した。また、吐出量は900kg/hになるように各フィーダーを調節した。また、加工条件の依存性の大きさを確認するため、いくつかの例においてスクリー回転数を500rpmと300rpmの2点で実施した。

【0072】

なお、各例では、二酸化チタンとしてTiONA RCL-4（ミレニアムケミカルズ社製）を0.8重量部、カーボンブラックとしてRaven2000（コロンビアンケミカルズ社製）を0.02重量部をポリアミドにドライブレンドし下流側供給口より供給した。

得られたペレットをシリンダー温度290℃及び金型温度90℃に設定したIS80E PN射出成形機〔東芝機械社製〕を用いて、長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片を成形した。得られた成形片は、成形直後にアルミ防湿袋に入れシールし、23℃の環境下に48時間静置しサンプル調製を実施した。

【0073】

次に、得られたペレットを、SG260M-S射出成形機〔住友重機械工業（株）製〕を用いて、図1に示したような曲面を有するの平板状成形片（厚み2.5mm、幅100mm、長さ150mmであり、かつ長さ方向に半径300mmの曲面を持つ成形片）を成形した。この時の射出成形機のシリンダー温度は290℃であり、金型温度は90℃であった。なお、成形サイクルは45秒とした。得られた成形片は、成形直後にアルミ防湿袋に入れシールし、23℃の環境下に48時間静置しサンプル調製を実施した。

【0074】

(a) 分散相の体積平均分散径 (D_v) と数平均分散径 (D_n) の比 (D_v/D_n)

得られたペレットを濃度90%の蟻酸中に0.01~0.1g/lの濃度になるように入れ、超音波洗浄機を用いて約2時間かけポリアミド成分を完全に溶解した。得られた希薄溶液をレーザー回折式粒度分布測定装置〔SALAD-7000（島津製作所社製）〕を用いて測定吸光度範囲0.01~0.2、平均測定回数128回として、分散粒子の体積平均分散径 (D_v) と数平均分散径 (D_n) とを測定し、その比から平均粒子径比 (D_v/D_n) を計算した。なお、このとき、測定対象である分散相の屈折率は、JFCC法により測定し、1.55~1.60の間で設定した。

得られた結果は、表中の各例の配合表の下欄に「低温面衝撃（平板状成形片）」として記載した。

【0075】

(b) 組成物中のポリフェニレンエーテルの重量平均分子量

長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片の一部をマイクロトームを用いて20 μ m厚みにスライスし、得られた薄片0.2gを100gのクロロホルム中に入れ、50℃の温度で70分間振とうさせ、クロロホルム中にポリフェニレンエーテルを抽出させた。得られた抽出液を原料のポリフェニレンエーテルの分子量測定と同じ方法でゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置で重量平均分子量を測定した。

得られた結果は、表1中の各例の配合表の下欄に「組成物中のPPEの分子量」として記載した。

【0076】

(c) 低温時の面衝撃強度

長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mm平板状成形片を-30℃に設定した低温恒温槽に2時間入れ充分に冷却した後に取り出し、すばやくサンプルホルダー径40mm、ストライカー径12.7mm、荷重6.5kg、ストライカーのサンプルへの衝突速度5m/secの条件に設定したグラフィックインパクトテスター（東洋精機社製）を用いて、面衝撃強度を測定した。本実施例及び比較例という面衝撃強度とは、平板に亀裂が発生する時のエネルギー（亀裂発生エネルギー）と亀裂が伝播する際のエネルギー（伝播エネルギー）の和（全吸収エネルギー）の値をもって表した。

【0077】

このとき、各々10枚について測定し、そのそれぞれの値から平均値と標準偏差を計算した。平均値と標準偏差は1枚毎の結果とともに、表中の各例の配合表の下欄に「低温面衝撃（平板状成形片）」として記載した。なお、1枚ごとの値は見やすいように大きい順に並べて記載した。

【 0 0 7 8 】

(d) 曲面を有する成形片の面衝撃強度

得られた曲面を有する平板状成形片（厚み 2.5 mm、幅 100 mm、長さ 150 mm であり、かつ長さ方向に半径 300 mm の曲面を持つ成形片）を、精密カットソーを用いて 90 mm × 90 mm の小平板に、切り出した。このとき成形片の中心部から切り出すようにした。このようにして得られた切り出し小平板を用いて低温時の面衝撃強度を測定した。このときの測定条件は (c) に記載した低温時の面衝撃強度測定と同じであった。また、測定の際は、曲面の凸部にストライカーが衝突するような向きでサンプルを固定した。

測定は各々 10 枚について実施し、個々の値から平均値と標準偏差を計算し、表中の各例の配合表の下欄に記載した。

【 0 0 7 9 】

〔例 10～12〕 比較例

各配合を表 1 の例 10～12 に記載した配合に変更した以外は、すべて例 1～9 と同様に実施し、各項目を測定した。測定した結果は、表 1 の下欄に記載した。

【 0 0 8 0 】

【表1】

表1		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
上流側供給口より供給													
PPE-1	重量部												
PPE-2	重量部												
MPPE-1	重量部	40	40			20	20			40		40	40
MPPE-2	重量部			40	40	20	20	20	10				
SEBS	重量部	10	10	10	10	10	10	10	10	10			10
SBS	重量部										10	10	
MAH	重量部									0.3			3
CA	重量部										3	3	
下流側供給口より供給													
PA66-1	重量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
PA66-2	重量部	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100.3	103	103	103
合計		500	300	500	300	500	300	500	500	500	500	300	500
スクリーン回数	rpm												
重量平均分散度/数平均分散度(Dv/Dn)		3.09	3.12	3.30	4.33	2.94	4.12	3.04	4.12	4.94	8.12	10.23	0.92
組成物中のPPEの分子重量	g/mol	43800	41700	73300	71800	56900	56900	48900	55800	51900	59500	58200	42000
低温衝撃(平板状成形片)		33.4	31.1	38.2	34.9	42.0	43.7	34.5	44.3	45.1	42.3	32.3	44.3
n=1	J	33.0	30.2	37.5	33.5	40.6	43.2	33.1	43.6	44.3	38.6	25.3	43.3
n=2	J	32.1	28.7	36.6	32.1	38.5	41.3	32.6	42.3	41.3	37.6	25.1	41.2
n=3	J	31.0	28.0	36.2	31.8	34.3	35.3	31.2	41.2	41.1	32.9	23.2	40.6
n=4	J	27.3	23.5	34.6	30.8	30.8	35.0	30.5	40.6	39.8	30.5	22.1	39.2
n=5	J	23.3	20.6	30.6	15.6	30.3	31.2	30.3	40.2	39.5	26.1	9.2	36.5
n=6	J	19.2	16.5	30.1	15.5	29.1	31.0	30.2	39.2	23.0	26.1	8.8	34.1
n=7	J	13.2	9.6	29.9	14.9	28.8	30.7	29.1	39.2	18.8	10.5	8.2	18.3
n=8	J	13.1	8.8	16.8	13.3	26.0	30.3	26.3	36.5	16.3	4.7	6.2	11.2
n=9	J	11.6	5.3	15.6	9.5	23.4	28.2	24.3	34.1	11.0	2.3	2.9	8.1
n=10	J	23.7	20.2	30.6	23.2	32.4	35.0	30.2	40.1	32.0	25.2	16.3	31.7
標準偏差		8.9	9.7	8.2	10.1	6.3	5.8	3.1	3.1	13.1	14.4	10.3	13.8
低温衝撃(曲面成形片)		19.7	16.6	18.3	19.2	25.0	25.1	30.7	35.2	14.8	5.4	6.5	12.3
標準偏差		5.1	5.1	6.7	6.6	4.1	4.3	5.6	4.4	10.2	5.7	4.8	4.8

【0081】

例1, 3, 5, 及び7, 10及び12はすべて同じ押出条件で実施した結果である。例1と例12では、組成はほぼ同一であるが、例12では、 D_v/D_n が本発明の特許請求の範囲から低く外れた値となっている。この両者を対比すると、平板状成形片における低温面衝撃値は例1が23.7J、例12が31.7Jと例12のほうが高い傾向にある。しかしながら、市場で要求されている曲面成形片に対する低温面衝撃強度では例1が19.7Jもの耐衝撃性を有しているのに対して、例12はわずか12.3Jしかないことが判る。

この違いは、平板状成形品のばらつきの大きさに起因している。例12が13.8Jもの標準偏差を持っているのに対して、例1ではわずかに8.9Jでしかない。平板状成形片での低温面衝撃値のばらつきの大きさが曲面成形片での低温面衝撃値に大きな影響を及ぼすことが判る。

【0082】

逆に D_v/D_n が本発明の特許請求の範囲から高く外れた例10においても同様のことが観察できる。 D_v/D_n が適正なものである組成物が曲面成形片の面衝撃強度に優れることは、例3, 5, 及び7~9でも確認できる。

また、例2, 4, 6及び11は、それぞれ例1, 3, 5及び10の押出条件を変えただけの例である。例2, 4及び6は押出条件を変更しても低温面衝撃値はほとんど変化しないことが判る。それに対して例10の押出条件を変化させるだけで、大きく低温面衝撃値が低下することがわかる。

本発明の特許請求の範囲内の例は、高い低温面衝撃強度、そのばらつきの低さ及び曲面成形片での低温面衝撃強度に優れることが判る。

【0083】

〔例13〕実施例

例6の組成物を用いて、自動車フェンダーを成形し、半径260mmの曲面を有する部分を50mm×50mmの大きさに切り出し、-30℃における面衝撃試験を実施した。このときの衝撃強度は30.8Jで、標準偏差は3.8であった。サンプル数は10枚について実施した。十分に高い面衝撃強度と低いばらつきを有する事が実証された。

【0084】

〔例14〕実施例

例8の組成物を用いて、エアコン用ブローファンを成形し、-30℃の環境下で、約2mの高さから自由落下させた。この操作を10回繰り返した後、割れがあるか否かを確認した。例8の組成物は10回の落下試験にも耐え、実用的に問題のないことが確認された。

【産業上の利用可能性】


【0085】

本発明の組成物は、例えば、カウル等のオートバイの外装部品用途、エアコン用ブローファン等の自動車の内装部品用途、フェンダー・ドアパネル・フロントパネル・リアパネル・ロッカーパネル・リアバンパーパネル・バックドアガーニッシュ・エンブレムガーニッシュ・フューエルフラッパー・オーバーフェンダー・アウタードアハンドル・ドアミラーシェル・ボンネットエアインテーク・バンパー・バンパーガード・ルーフレール・ルーフレールレッグ・ピラーカバー・ホイールカバー・各種エアロパーツ等の自動車外板・外装部品用途に好適に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0086】

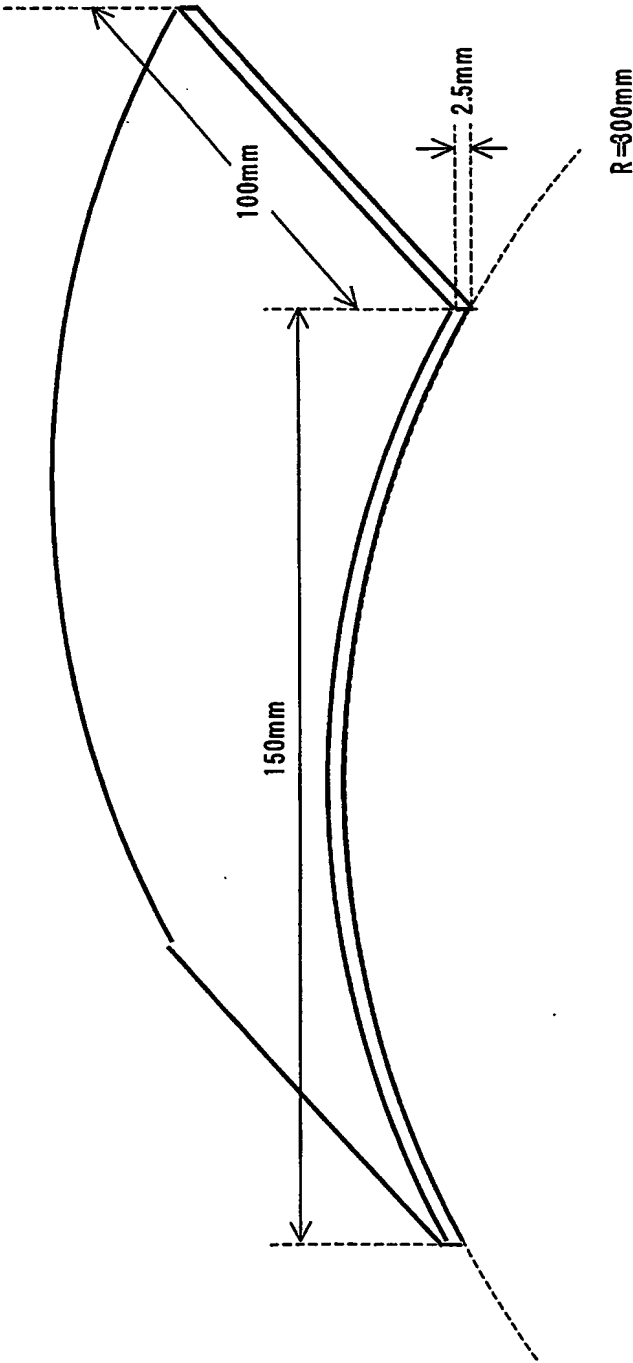
【図1】実施例における物性評価に用いた曲面を有する平板状成形片を示す斜視図。



【書類名】 図面

【図 1】

図1. 曲面を有する平板状成形片



【書類名】要約書

【要約】

【課題】低温における面衝撃強度に優れるだけでなく、その値のばらつきが非常に小さく、曲面を有する成形体にした際の面衝撃強度に優れ、さらには、加工条件の変化による物性変化が大幅に抑制されたポリアミド-ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及びその成形体の提供。

【解決手段】ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、及び芳香族ビニル化合物ブロック（A）と共役ジエン化合物ブロック（B）よりなるABA型及び／またはABAB型ブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂組成物において、分散相の体積平均分散径（ D_v ）と数平均分散径（ D_n ）の比（ D_v/D_n ）を1.5～8.0の範囲内にする。

【選択図】選択図なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-325686
受付番号	50301541796
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月18日

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-325686
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 3 - 3 2 5 6 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名 旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 2 5 6 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更新月日	2 0 0 3 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号
氏 名	旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.